

**Production of polysiloxane type polymers with crosslinked lateral chains, for use in detection of gaseous molecules, by reacting respective siloxane copolymer with crosslinking agent in presence of platinum catalyst**

**Publication number:** FR2815351

**Publication date:** 2002-04-19

**Inventor:** VERIOT GILLES; LIPSKIER JEAN FRANCOIS; LE BARNY PIERRE; CHASTAING EVELYNE

**Applicant:** THOMSON CSF (FR)

**Classification:**

- international: C08L83/08; C09D183/08; G01N29/02; G01N33/00; C08L83/00; C09D183/08; G01N29/02; G01N33/00; (IPC1-7): C08G77/06; G01N29/02; G10K11/36

- European: C08L83/08; C09D183/08; G01N29/02F; G01N33/00D2D4G

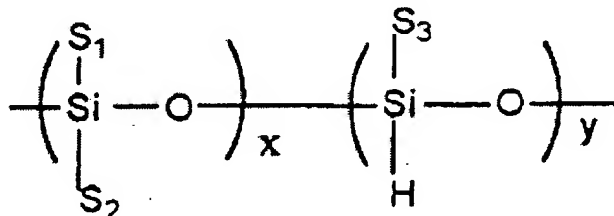
**Application number:** FR20000013158 20001013

**Priority number(s):** FR20000013158 20001013

Report a data error here

**Abstract of FR2815351**

Production of polysiloxane type polymers with lateral chains, some of them crosslinked with the others, designed to capture one type of organic molecules, comprises reacting siloxane copolymer, having at least one substituent with increased affinity to the respective type of organic molecules, with crosslinking agent, in the presence of a platinum catalyst. The process comprises reaction of copolymer of formula (I) in the presence of a platinum catalyst with crosslinking agent of formula  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$  (II).  $-(\text{Si}(\text{S}_1)(\text{S}_2)-\text{O})_x-(\text{Si}(\text{S}_3)(\text{H})-\text{O})_y-$  (I)  $x + y = 1$ ;  $\text{S}_1, \text{S}_2$  = at least one of them is a group with high affinity to organic molecule to be detected;  $\text{S}_1$  and  $\text{S}_3$  = alkyl or alkoxy group;  $\text{S}_2$  = saturated or aromatic, with



terminal group  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ . The Full definitions are given in DEFINITIONS (Full Definitions) field).  $\text{R}$  = alkyl or aryl group, optionally partially fluorinated, or the group of type of organic Si derivative. Independent claims are also included for: (1) production, on substrate, of a thin film of polysiloxane-type polymer as described, by a) depositing the first solution comprising copolymer of formula (I), in first solvent, b) depositing second solution comprising crosslinking agent (II) in second solvent, c) depositing third solution comprising platinum catalyst in third solvent, and d) evaporation of solvents; (2) chemical sensor, comprising thin film of polymer obtained as

claimed, and device capable to transform the recorded variation of physical property into an optical or an electric signal.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
**INSTITUT NATIONAL  
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
 PARIS

①⑪ N° de publication : **2 815 351**  
 (à n'utiliser que pour les  
 commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **00 13158**

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : C 08 G 77/06, G 01 N 29/02, G 10 K 11/36

①②

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 13.10.00.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
 demande : 19.04.02 Bulletin 02/16.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
 recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
 présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
 apparentés :

⑦① Demandeur(s) : THOMSON CSF Société anonyme —  
 FR.

⑦② Inventeur(s) : VERIOT GILLES, LIPSKIER JEAN  
 FRANCOIS, LE BARNY PIERRE et CHASTAING  
 EVELYNE.

⑦③ Titulaire(s) :

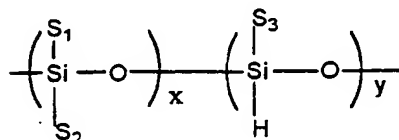
⑦④ Mandataire(s) : THALES "INTELLECTUAL PRO-  
 PERTY".

⑤④ PROCÉDE DE FABRICATION DE POLYMERES DE TYPE POLYSILOXANE, RETICULE ET CAPTEUR  
 CHIMIQUE UTILISANT CES POLYMERES.

⑤⑦ L'invention a pour objet un procédé de fabrication de  
 polymère de type polysiloxane à chaînes latérales destiné à  
 la capture d'un type de molécule organique, comportant cer-  
 taines chaînes latérales réticulées entre elles, caractérisé  
 en ce qu'il comprend:  
 - la réaction en présence d'un catalyseur au platine  
 - d'un copolymère de type

tiellement ou totalement fluoré ou un groupement de type  
 dérivé organique du silicium.

Application: Détection de molécules gazeuses par  
 exemple d'organophosphorés.



avec  $x + y = 1$   
 au moins l'un des substituants  $S_1$  ou  $S_2$  ayant une affini-  
 té élevée pour ledit type de molécule organique et  
 - d'un agent réticulant de type:  
 $H_2C = CH-R-CH = CH_2$   
 R étant un groupement alkyle ou aryle, pouvant être par-

FR 2 815 351 - A1



## PROCEDE DE FABRICATION DE POLYMERES DE TYPE POLYSILOXANE, RETICULE ET CAPTEUR CHIMIQUE UTILISANT CES POLYMERES

La présente invention concerne le domaine de la détection chimique, et plus particulièrement le domaine de la détection de composés organo-phosphorés. Certains de ces composés sont toxiques et sont utilisés par exemple comme pesticides. De ce fait, il est important de disposer de  
5 moyens pour les détecter, que ce soit en phase gazeuse (sous la forme de vapeurs) ou en phase liquide (sous la forme de solutions diluées). Il y aurait de nombreux avantages à pouvoir réaliser cette détection au moyen de capteurs chimiques miniaturisés. Par rapport à des instruments d'analyse chimique plus conventionnels, tels que les appareils de chromatographie  
10 et/ou de spectroscopie, de tels capteurs offriraient entre autres les bénéfices d'une masse et d'un encombrement réduits, d'un temps de réponse plus court, d'une plus grande robustesse, pour un coût beaucoup plus faible.

En général, la sélectivité d'un capteur chimique, c'est à dire sa capacité à discriminer une espèce chimique particulière, ou bien une classe  
15 de composés donnée, parmi les diverses espèces susceptibles de se trouver présentes dans le milieu à analyser, constitue un critère important. Dans le cas de la détection de toxiques, on n'aura pas toujours intérêt à disposer de capteurs extrêmement sélectifs, au point de permettre l'identification précise d'une espèce chimique déterminée. On recherchera au contraire une  
20 identification générique, en termes de classes de composés. Une telle identification peut être obtenue au moyen d'un capteur mettant en œuvre :

- une couche d'un matériau absorbant, avec une certaine sélectivité, les différentes espèces appartenant à la classe C de molécules que l'on souhaite détecter, et dont au moins une  
25 propriété physique  $P$  est modifiée par la quantité de molécules de la classe C présentes dans le milieu extérieur ;
- un dispositif permettant de convertir cette variation  $\Delta P$  de la propriété physique  $P$  en un signal utile, généralement un signal optique ou électrique.

30 L'une des principales difficultés dans ce domaine, est de trouver un matériau absorbant présentant une affinité très forte pour la classe C de molécules que l'on cherche à détecter (de façon à obtenir un capteur

sensible), tout en ayant une affinité faible pour les autres classes de molécules qui seraient susceptibles d'interférer avec la mesure (de façon à obtenir un capteur sélectif).

Les composés organophosphorés généralement utilisés comme pesticides présentent des caractéristiques chimiques communes. Ce sont des molécules polarisables et basiques au sens de la liaison hydrogène. Les matériaux polymères présentant des caractéristiques complémentaires, c'est-à-dire constitués de molécules à la fois polarisables et acides au sens de la liaison hydrogène sont donc de bons absorbants pour ces composés. Il est en particulier connu que les polymères comportant des groupements hexafluoro-1,1,1,3,3,3-hydroxy-2-propyle, présentent une très forte affinité pour des composés organophosphorés de ce type.

Par ailleurs, le temps de réponse d'un capteur étant souvent limité par la vitesse de diffusion du gaz dans le revêtement polymère, il est souhaitable, pour obtenir des temps de réponse faibles, d'utiliser des matériaux polymères ayant une température de transition vitreuse faible par rapport aux températures auxquelles le capteur peut être amené à fonctionner. De façon générale, il y aura avantage à choisir un polymère ayant une température de transition vitreuse très basse, et présentant de plus une bonne perméabilité aux gaz. Abraham et al. ont décrit un polymère de ce type, et son utilisation pour la réalisation de capteurs :

Mc Gill R.A., Abraham R.H., Grate J.W., Chemtech (1994), 24[9], 27-37.

Gale J.W., Patrash S.J., Abraham M.H., Analy. Chem. (1995), 67[13], 2162-2169.

Brevet US 5 756 631

Ce polymère, désigné par le sigle SXFA (figure 1), présente notamment des doubles liaisons résiduelles carbone-carbone réactives qui peuvent provoquer un vieillissement irréversible et une dégradation des propriétés du matériau. Plus récemment, la demanderesse a décrit une famille de matériaux polymères, caractérisés en ce que leur structure moléculaire comprend une chaîne macromoléculaire de type poly(siloxane), sur laquelle sont greffés des substituants S portant la fonction  $C(CF_3)_2OH$  (brevets F 98 11684 et F 99 10875, figure 2).

Les substituants S étant saturés ou aromatiques sont peu réactifs, de sorte que les matériaux de ce type présentent, par rapport au SXFA, une stabilité accrue et une excellente résistance aux phénomènes de vieillissement pouvant être causés par l'exposition à des agents oxydants ou au rayonnement ultra-violet. De plus selon la nature du groupement, il est possible de faire varier la polarisabilité et la polarité du matériau de façon à obtenir une plus ou moins grande sélectivité. Cette possibilité permet de réaliser des capteurs, sensibles à une classe de composés plus ou moins étendue, en fonction des contraintes imposées par l'application visée.

L'utilisation de polysiloxanes comme matériaux sensibles dans des capteurs peut cependant soulever des difficultés de mise en œuvre. En effet, il arrive parfois que la compatibilité chimique entre la couche sensible et le substrat soit insuffisante, ce qui conduit à des phénomènes de démouillage. Ces phénomènes sont aggravés par le fait que les polysiloxanes utilisés se présentent généralement sous la forme de fluides peu visqueux. Le polymère initialement déposé sous la forme d'un film mince, forme des gouttelettes qui coalescent et éventuellement glissent sur la surface du substrat. De ce fait, les caractéristiques du capteur évoluent dans le temps de façon irréversible. L'intégrité physique du capteur est alors compromise et ses performances irrémédiablement dégradées.

Divers traitements de surface sont connus pour améliorer la compatibilité chimique entre un matériau polymère et un substrat solide. Une approche couramment mise en œuvre utilise des agents de couplage permettant de greffer des résidus organiques à la surface d'un substrat inorganique (figure 3). Par exemple, lorsque le substrat est constitué d'un oxyde (quartz, silice, verre...), on peut utiliser, comme agent de couplage, un dérivé organique du silicium (figure 4) tel qu'un dichlorosilane, un trichlorosilane, un dialkoxysilane, un trialkoxysilane, ou encore un silazane. Lorsque le substrat est constitué d'un film d'or métallique, on utilise de préférence un agent de couplage organosoufré (thiol ou disulfure).

Une telle approche est particulièrement adaptée lorsque le matériau est déposé en une couche très mince. L'agent de couplage permet alors de réduire l'énergie de surface du substrat pour l'adapter à la faible tension superficielle du polymère. En revanche si l'on souhaite augmenter l'épaisseur du revêtement polymère (par exemple pour accroître la sensibilité

du capteur), l'amélioration du mouillage obtenue par l'utilisation d'un agent de couplage ne suffit plus à assurer la cohésion du film polymère.

Récemment Barié et al (Barié N., Rapp M., Ache H.J., Sens. Actuators, B46(2), 1998, 97-103) ont décrit l'application d'une série de  
5 copolymères, à base de silicium pour la réalisation de capteurs à ondes acoustiques de surface, et présentant une stabilité accrue dans le temps. Ces copolymères sont mélangés avec un photo-amorçeur de polymérisation (le 2,2-diéthoxyacétophénone ou DEAP) en solution dans le chloroforme, déposés en films minces par centrifugation, puis photoréticulés à l'aide d'un  
10 rayonnement ultraviolet de forte puissance. Néanmoins, les polymères réticulés présentent une viscosité plus faible du fait de la réticulation et ont ainsi tendance à moins fluer sur le substrat et donc mieux adhérer. Quoique apportant une amélioration par rapport à l'art antérieur, cette approche présente certains inconvénients :

- 15       ▪ Premièrement, il est nécessaire d'opérer sous atmosphère inerte, l'oxygène de l'air inhibant le mécanisme radicalaire de réticulation; ceci rend l'industrialisation du procédé relativement délicate et onéreuse.
- 20       ▪ Deuxièmement, le temps d'exposition au rayonnement ultraviolet est relativement long (30 min. typiquement); ceci contribue à accroître la durée et le coût du cycle de fabrication.
- 25       ▪ Troisièmement, l'irradiation sous rayonnement ultraviolet, surtout en présence d'un générateur de radicaux libres, peut entraîner des réactions secondaires non désirées, en particulier si le copolymère comporte des groupements fonctionnels réactifs. le procédé ne s'applique donc qu'à une  
30       gamme limitée de polymères.
- Quatrièmement, le procédé décrit nécessite l'emploi de chloroforme, or ce solvant est toxique pour l'homme et néfaste pour l'environnement .

C'est pourquoi dans ce contexte, la présente invention propose un autre procédé de fabrication de polymères réticulés de type polysiloxane ne présentant pas les inconvénients précités.

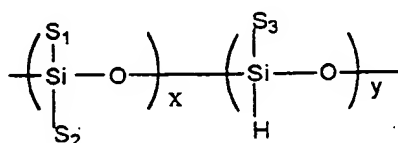
35       Ce procédé utilise l'addition réductrice d'hydruure de silicium sur les dioléfines.

Cette réaction s'effectue rapidement dans des conditions douces et ne nécessite pas l'emploi de solvants dangereux.

Par ailleurs, elle est plus spécifique, ce qui permet d'éviter le risque de réactions secondaires incontrôlées.

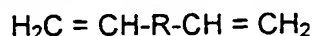
- 5 Plus précisément, l'invention a pour objet un procédé de fabrication de polymère de type polysiloxane à chaînes latérales destiné à la capture d'un type de molécule organique, comportant certaines chaînes latérales réticulées entre elles, caractérisé en ce qu'il comprend :

- la réaction en présence d'un catalyseur au platine d'un  
10 copolymère de type



avec  $x + y = 1$

- 15 au moins l'un des substituants  $S_1$  ou  $S_2$  ayant une affinité élevée pour ledit type de molécule organique et d'un agent réticulant de type :



- R étant un groupement alkyle ou aryle, pouvant être partiellement ou totalement fluoré ou un groupement de type dérivé organique du silicium,  
20 par exemple de type oligosiloxane.

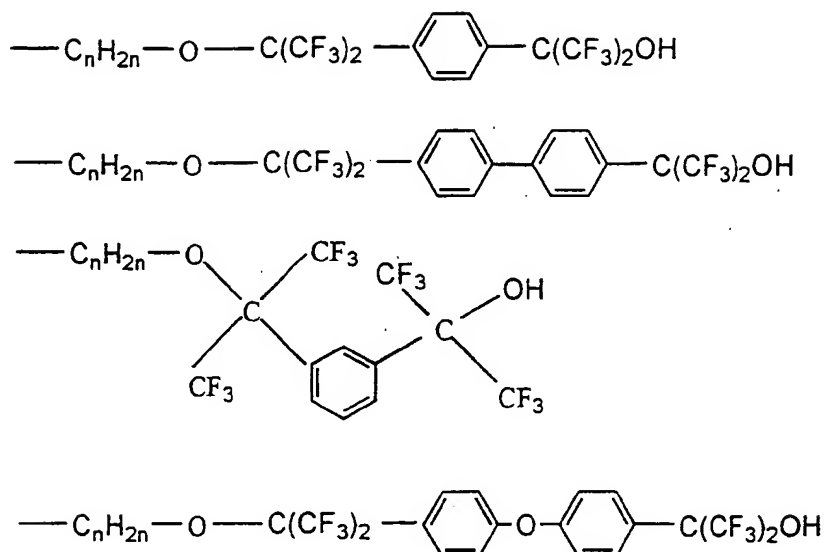
L'intérêt de rendre une affinité élevée est de rendre minimale l'enthalpie libre du mélange polymère/molécule organique.

Avantageusement, le substituant  $S_2$  est saturé ou aromatique et comporte un groupement terminal

- 25  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$

Plus précisément, il peut répondre à l'une des formules chimiques suivantes :

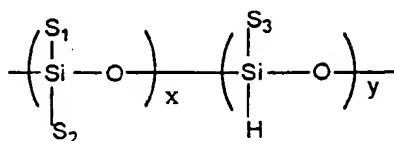




Le catalyseur au platine peut avantageusement être un complexe de platine-divinyltétraméthylidisiloxane ou un complexe platine-cyclovinylméthylsiloxane.

L'invention a aussi pour objet un procédé de fabrication sur un substrat d'un film mince de polymère de type polysiloxane à chaînes latérales comportant certaines chaînes latérales réticulées entre elles, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 5                    - le dépôt sur le substrat d'une première solution comportant dans un premier solvant le copolymère répondant à la formule chimique :



15

avec  $x + y = 1$

- le dépôt sur le substrat d'une deuxième solution comportant dans un second solvant l'agent réticulant  $\text{H}_2\text{C} = \text{CH-R-CH} = \text{CH}_2$
- 20                - le dépôt d'une troisième solution comportant dans un troisième solvant le catalyseur au platine ;

- l'évaporation des premier, second et troisième solvants.

Selon une variante de l'invention, l'agent réticulant peut être incorporé directement à la solution de copolymère ou à la solution de catalyseur.

5           Avantageusement, les dépôts des solutions peuvent être réalisés par pulvérisation.

L'invention a encore pour objet un capteur chimique comprenant un film mince comportant un polysiloxane obtenu selon le procédé décrit dans la présente invention, et comportant en outre un dispositif capable de traduire une variation de propriété physique en un signal optique ou  
10 électrique.

Avantageusement, le dispositif comporte un ou plusieurs composants à ondes acoustiques de surface. Dans ce dernier cas, l'un des composants est recouvert par le film de polysiloxane greffé. Le capteur  
15 chimique est sensible à une variation de masse qui induit une modification de la propagation des ondes acoustiques.

Le dispositif de mesure peut également être un dispositif optique sensible aux variations de l'indice de réfraction ou de l'épaisseur du film de matériau sensible, ou d'une combinaison de ces deux propriétés. Il peut  
20 s'agir par exemple d'un dispositif fondé sur la réflexion totale frustrée d'un faisceau lumineux à l'interface entre un milieu transparent et un film de matériau sensible comportant le matériau de l'invention ou sur la résonance de plasmons de surface excités dans un film métallique compris entre un milieu transparent convenablement choisi et une couche de matériau  
25 sensible. Ces méthodes sont notamment décrites dans les références bibliographiques suivantes :

"Gas detection by means of surface plasmon resonance",  
Nylander C., Liedberg B., Lind T., Sens. Actuators, 3(1982/83), 79-88.

"Vapour sensing by the technique of surface plasmon resonance",  
30 Jaffers H.C., Shaw J.S., Peacock S.J., Anal. Proc., 28(1991), 341-343.

"A compact optical chemical sensor based on surface plasmon interrogation", De Maria L., Martinelli M., Sens. Actuators A, 32(1992), 710-712.

"Planar and other wave guide refractive index sensors using metal  
35 cladding", Klainer S.M., Butler M.S., US Patent 5,165,005 (1992).

"Optical chemical sensors : transductor and signal processing", Analyst, 118(1993), 2317-322.

" Chemical and biochemical sensors based on interferometry at thin multilayers", Gauglitz G., Ingenhoff J., Sens. Actuators B, 11(1993), 207-  
5 212.

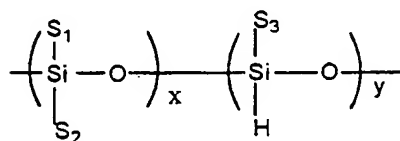
L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre donné à titre non limitatif et grâce aux figures annexées parmi lesquelles :

- 10     ▪ la figure 1 illustre la formule chimique d'un polysiloxane de l'art connu ;
- la figure 2 illustre des exemples de polysiloxanes greffés décrits dans les brevets F 98 11684 et F 99 10875 ;
- la figure 3 illustre le mécanisme de greffage d'un triéthoxysilane sur la surface d'un quartz ;
- 15     ▪ la figure 4 illustre des exemples d'agents de couplage à base de silicium pouvant être utilisés dans l'invention ;
- la figure 5 illustre un exemple de capteur chimique selon l'invention comportant un dispositif à ondes acoustiques de volume ;
- 20     ▪ la figure 6 illustre un exemple de capteur chimique selon l'invention comportant un dispositif à ondes acoustiques de surface, de type ondes de Rayleigh ;
- la figure 7 illustre un exemple de capteur chimique selon l'invention comportant un dispositif à ondes acoustiques de surface, de type ondes de Lamb ;
- 25     ▪ la figure 8 illustre un exemple de capteur chimique selon l'invention comportant un dispositif à ondes acoustiques de surface, de type ondes de Love ;
- les figures 9a et 9b illustrent un deuxième exemple de capteur chimique selon l'invention comportant un dispositif à ondes acoustiques de surface, de type ondes de Love ;
- 30     ▪ la figure 10 illustre un exemple de méthode de dépôt d'un copolymère réticulé selon l'invention par projection sous forme d'aérosol ("spray coating") ;

- la figure 11 illustre l'évolution de la réponse en fréquence d'un exemple de capteur chimique, obtenu à partir d'un copolymère réticulé selon l'invention, exposé alternativement à l'air pur et à un agent de type diméthylphosphonate (DMMP) en différentes concentrations.

5

De manière générale, le polymère réticulé de type polysiloxane est obtenu par réaction du copolymère



10

avec un réticulant  $\text{H}_2\text{C} = \text{CH-R-CH}_2 = \text{CH}_2$

(le tableau 1 illustre des exemples d'agents réticulants) en présence d'un catalyseur au platine.

	Nom	Formule semi-développée
	pentadiène-1,4	
	hexadiène-1,5	
	heptadiène-1,6	
	divinyl-1,2 tétrafluoroéthane	
	divinyl-1,4 perfluorobutane	
5	divinyl-1,6 perfluorohexane	
	bis(propèn-1-yl oxy)-1,4 tétrafluoro-2,2,3,3 butane	
	bis(propèn-1-yl oxy)-1,5 hexafluoro-2,2,3,3,4,4 pentane	
	bis[(propèn-1-yl oxy)-2 hexafluoroisopropyl]-1,4 benzène	
10	bis[(propèn-1-yl oxy)-2 hexafluoroisopropyl]-1,3 benzène	
	bis[(propèn-1-yl oxy)-2 hexafluoroisopropyl]-4,4' biphenyl	
	bis[(propèn-1-yl oxy)-2 hexafluoroisopropyl]-4,4' diphenyléther	
15	divinyl diméthyl silane	
	diallyl diméthyl silane	
20	diallyl diphényl silane	
	divinyl tétraméthyl disilane	
25	divinyl-1,3 tétraméthyl disiloxane	
	divinyl-1,3 diphényl-1,3 diméthyl-1,3 disiloxane	
30	divinyl-1,4 tétraméthyl-1,1,4,4 disilyléthylène	
	divinyl-1,5 diphényl-3,3tétraméthyl-1,1,5,5 trisiloxane	
35	divinyl-1,5 hexaméthyl trisiloxane.	

Tableau 1

Les substituants  $S_1$  ou  $S_3$  peuvent être de type alkyl ou alcoxy.

Les polymères obtenus selon l'invention peuvent avantageusement être utilisés pour réaliser des capteurs chimiques.

5 Différents types de capteurs sont décrits ci-après.

**Capteur chimique utilisant un matériau réticulé selon l'invention associé à un dispositif à ondes acoustiques de volume**

10 Le capteur chimique comprend un transducteur à ondes de volume, constitué d'un matériau piézoélectrique (il peut s'agir d'une plaquette de quartz ou de tout autre matériau piézoélectrique), muni de deux électrodes  $E_1$  et  $E_2$  comme illustré sur la figure 5. Un film C de matériau sensible est déposé sur l'une des électrodes. Le capteur chimique ainsi  
15 élaboré constitue un résonateur dont la fréquence peut être mesurée.

L'absorption ou l'adsorption des molécules que l'on cherche à détecter sélectivement, au sein d'un matériau hôte se traduit par une augmentation de la masse  $\Delta m$  et conduit à une variation de fréquence de résonance du résonateur ainsi constitué.

20 Cette variation de fréquence est donnée en première approximation par l'équation de Sauerbrey suivante :

$$\Delta F = -2F^2 \Delta m / \rho_q v_q A$$

Avec  $F$  fréquence du résonateur (Hz)

$\rho_q$  densité du matériau piézoélectrique

25  $v_q$  vitesse de propagation des ondes acoustiques (m/s)

$A$  aire de la surface sensible ( $m^2$ )

**Capteur chimique utilisant un matériau réticulé selon l'invention associé à un dispositif à ondes acoustiques de surface**

30

Le capteur chimique comprend un transducteur à ondes acoustiques de surface constitué d'un matériau piézoélectrique, sur lequel sont déposées deux séries d'électrodes interdigitées  $SE_1$  et  $SE_2$ , comme illustré en figure 6. la couche de matériau sensible C est déposée quant à  
35 elle entre ces électrodes.

L'ensemble constitue une ligne à retard, les ondes acoustiques émises par la première série d'électrodes  $SE_1$  se propagent jusqu'à la seconde série d'électrodes  $SE_2$  avec un certain retard, se traduisant par une variation de phase. En recombinaison le signal d'entrée avec le signal de sortie préalablement amplifié et mis en phase avec le signal d'entrée, on réalise un circuit oscillant ayant une fréquence de résonance caractéristique  $f_1$ . Lorsque les conditions de propagation des ondes acoustiques de surface sont modifiées entre les deux séries d'électrodes, la variation de phase induite est différente, et le circuit résonne alors à une fréquence  $f_1 \neq f_1$ .

Dans le capteur selon l'invention, l'analyse de la variation de fréquence permet de suivre la capture de molécules, par la couche sensible. Celle-ci se traduit en effet par une variation de masse qui génère une modification de la propagation des ondes acoustiques de surface.

Selon une autre variante de l'invention, le capteur chimique peut comprendre un transducteur à ondes de surface type ondes de Lamb générées par la présence d'une faible épaisseur de matériau piézoélectrique. La couche de matériau sensible peut être déposée à la surface du film mince de matériau piézoélectrique coté série d'électrodes ou bien coté opposé à la série d'électrodes. Cette dernière variante présente l'avantage de permettre l'encapsulation de l'ensemble du dispositif de façon telle que seul le matériau sensible soit en contact avec le milieu à analyser. Ainsi les électrodes métalliques, le matériau piézoélectrique et éventuellement l'électronique associée sont protégés contre les agressions chimiques qui pourraient se produire au contact du milieu.

La figure 7 illustre un exemple de dispositif obtenu par gravure anisotrope en face arrière d'un substrat de silicium sur lequel on a préalablement déposé une couche d'arrêt d'attaque de nitrure de silicium et une couche de matériau piézoélectrique d'oxyde de zinc ou de nitrure d'aluminium, séparées par un film d'aluminium. L'épaisseur de la membrane ainsi réalisée est de l'ordre de  $3 \mu m$ .

Selon une autre variante de l'invention, le capteur chimique peut comprendre un transducteur à ondes de surface de type ondes de Love, se propageant au sein d'un matériau intermédiaire (couche  $C_1$ ), situé entre le matériau piézoélectrique et la couche sensible (C), et dans lequel la vitesse de propagation des ondes acoustiques est inférieure à celle des ondes

ondes acoustiques dans le matériau piézoélectrique (figure 8). Ce matériau intermédiaire peut typiquement être de la silice, un métal ou un polymère (Stevenson A.C., Gizli F., Goddard N.J., Love C.R., Sens. Actuators B, 13-14(1993), 636-637).

5            La couche intermédiaire peut être remplacée par une structure de réseau métallique utilisée pour confiner l'onde acoustique à la surface du matériau piézoélectrique. Un tel dispositif est représenté schématiquement sur les figures 9a et 9b. Dans ce cas, une très fine couche de silice peut être déposée sur le matériau piézoélectrique sur lequel ont été préalablement  
10 réalisées les deux séries d'électrodes interdigitées ( $SE_1$ ,  $SE_2$ ) ainsi que la structure réseau  $\pi m$ . Cette couche de silice peut être obtenue par pulvérisation ou par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, elle a pour fonction de favoriser l'adhérence de la couche sensible.

#### 15    Exemple de réalisation de capteurs chimiques à ondes de Rayleigh

Deux lignes à retard à ondes acoustiques de surfaces (ondes de Rayleigh) sont fabriquées à partir d'une plaquette de quartz (coupe ST), sur laquelle sont déposées des électrodes d'aluminium en peignes interdigités  
20 par évaporation. Le pas des électrodes est choisi de façon telle que les lignes à retard aient une bande passante centrée à 98,5 MHz. L'une des lignes à retard est recouverte (par exemple par la technique de "spray coating", figure 10) d'un film d'un mélange de polymère et d'agent réticulant dans un solvant approprié. Une seconde étape consiste à pulvériser une  
25 seconde solution comportant le catalyseur au platine sur la couche du mélange précédent. L'autre ligne à retard est masquée pendant le dépôt, afin de servir de référence.

Chacune des lignes à retard est insérée dans un montage en oscillateur comprenant notamment un amplificateur RF à gain variable et un  
30 dispositif de contrôle automatique du gain. Le système comprend en outre un mélangeur de fréquence associé à un filtre passe-bas, qui délivre un signal dont la fréquence correspond à la différence  $\Delta f$  entre les fréquences des deux oscillateurs.

Dans un exemple typique, un capteur a été réalisé à partir d'un  
35 substrat comprenant deux lignes à retard comme décrit précédemment :



### 1. Nettoyage préalable du substrat

Le substrat est trempé dans une solution de détergent anionique concentrée (environ 5 % en volume) pendant 20 minutes après avoir protégé préalablement les électrodes interdigitées en aluminium par une résine de protection qui sera enlevée ultérieurement. Il est ensuite rincé à l'eau desionisée avant d'être séché par un courant d'azote.

### 2. Traitement de surface (facultatif)

Le substrat nettoyé est ensuite trempé pendant 2 minutes à température ambiante, dans une solution contenant 3,5 ml d'APTES ( $\gamma$  - aminopropyletriethoxysilane) ( $C=0,1$  ml/l) dans 150 ml d'éthanol à 95 %. Il est ensuite rincé dans de l'éthanol à 95 %, ce qui permet de laisser uniquement une fine couche d'APTES en surface (idéalement monomoléculaire). Le vernis protecteur des électrodes interdigitées est éliminé par lavage à l'acétone. Le substrat est alors passés à l'étuve (100 °C pendant 10 minutes).

### 3. Préparation de la solution de dépôt

Solution 1 : on prépare une solution contenant 0,94 g de polyméthylhydroxysilane précurseur et 20mg d'hexadiène 1,5 dans 100 ml de toluène (solution à 0,5% en masse), et que l'on filtre sur filtre millipores (0,2  $\mu$ m).

Solution 2 : on prépare une solution contenant 10 mg de platine divinyltétraméthylidisiloxane dans 100 ml de toluène.

### 4. Dépôt en film mince

La solution 1 est pulvérisée sous forme d'aérosol sur l'une des lignes à retard du substrat à ondes acoustiques de surface. La seconde ligne à retard servant de référence, est protégé par un cache. On laisse évaporer le solvant pendant environ 2 minutes à température ambiante puis la solution 2 est à son tour pulvérisée sous forme d'aérosol sur la couche précédente. La prise en masse est quasi instantanée, le film est uniforme et résistant car réticulé. Après complète évaporation du solvant, le capteur est alors prêt pour utilisation. Lors du dépôt, l'oscillateur est en fonctionnement afin de pouvoir corrélér l'épaisseur déposée à la variation de fréquence d'oscillation

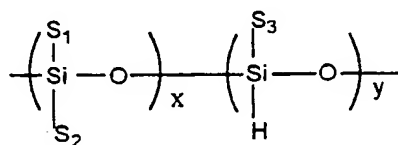
mesurée lors du dépôt. Ainsi, un décalage en fréquence de 100 Hz correspond à un dépôt de l'ordre de 60 nm.

La figure 11 monte l'évolution de la réponse  $\Delta f$  d'un capteur  
5 obtenu à partir d'un matériau réticulé selon l'invention, et exposé  
alternativement à l'air pur et à du diméthyl méthyl phosphonate (DMMP) à  
des concentrations différentes. La courbe en trait noir représente la réponse  
du capteur au cours du temps (le décalage de 100 kHz dû à l'épaisseur de  
matériau déposé ayant été soustrait). La courbe en trait rouge représente  
10 l'évolution de la concentration en DMMP durant la même période. Cette  
figure met en évidence l'excellente sensibilité du capteur aux composés  
organophosphorés ainsi que sa réversibilité.

## REVENDECATIONS

1. Procédé de fabrication de polymère de type polysiloxane à chaînes latérales destiné à la capture d'un type de molécule organique, comportant certaines chaînes latérales réticulées entre elles, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 5 la réaction en présence d'un catalyseur au platine  
- d'un copolymère de type



- 10 avec  $x + y = 1$   
au moins l'un des substituants  $S_1$  ou  $S_2$  ayant une affinité élevée pour ledit type de molécule organique et  
- d'un agent réticulant de type :

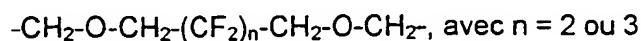


- 15 R étant un groupement alkyle ou aryle, pouvant être partiellement ou totalement fluoré ou un groupement de type dérivé organique du silicium.

2. Procédé de fabrication selon la revendication 1 dans lequel R est un groupement alkyle de formule  $-(\text{CH}_2)_n-$ , avec  $1 \leq n \leq 3$ .

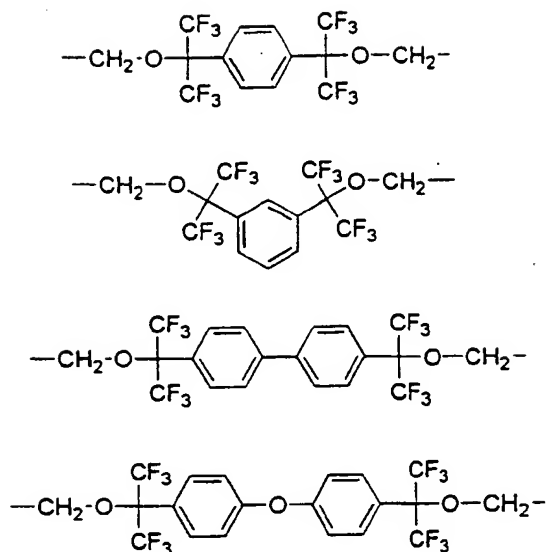
3. Procédé de fabrication selon la revendication 1 dans lequel R est un groupement alkyle perfluoré de formule  $-(\text{CF}_2)_n-$ , avec  $2 \leq n \leq 6$ .

4. Procédé de fabrication selon la revendication 1 dans lequel R est un groupement de formule :



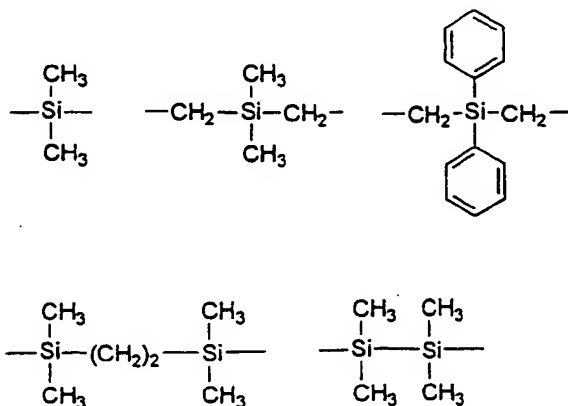
- 25 5. Procédé de fabrication selon la revendication 1 dans lequel R répond à l'une quelconque des formules chimiques suivantes :

17



6. Procédé de fabrication selon la revendication 1 dans lequel *R* est un silane ou un disilane.

7. Procédé de fabrication selon la revendication 6 dans lequel *R* répond à l'une quelconque des formules chimiques suivantes :

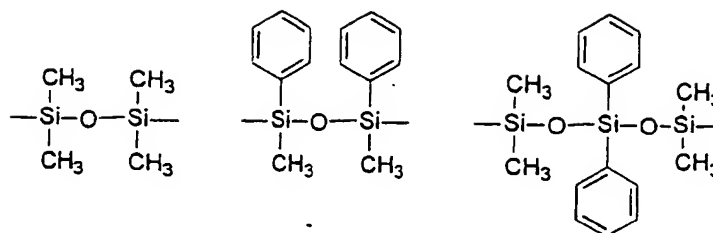


10

8. Procédé de fabrication selon la revendication 1 dans lequel *R* est un groupement du type dérivé organique du silicium.

9. Procédé de fabrication selon la revendication 8 dans lequel *R* répond à l'une quelconque des formules chimiques suivantes :

15



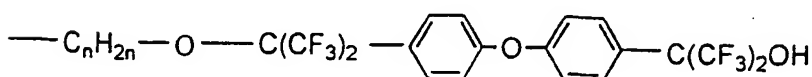
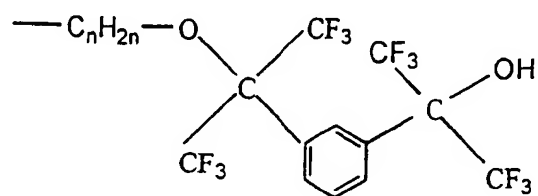
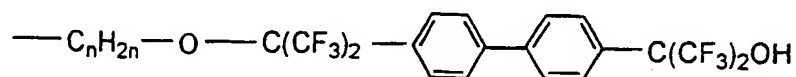
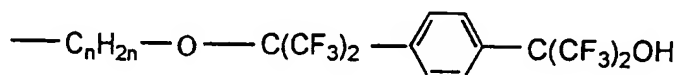
10. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le substituant  $S_2$  est saturé ou aromatique et comporte un groupement terminal  $-C(CF_3)_2OH$ .

11. Procédé de fabrication selon la revendication 10, caractérisé en ce que le substituant  $S_2$  est de type :

10  
 $-C_nH_{2n}-C(CF_3)_2OH$  ;  
 ou  $-C_nH_{2n}-O-C(CF_3)_2-R_1[C(CF_3)_2OH]_m$   
 avec  $n \geq 2$   
 $m = 1$  ou  $2$

et  $R_1$  un groupement comportant un ou plusieurs noyaux aromatiques.

15  
 12. Procédé de fabrication selon la revendication 11, caractérisé en ce que le substituant  $S_2$  répond à l'une des formules chimiques suivantes :



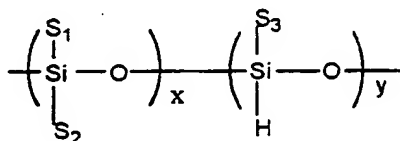
13. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le catalyseur au platine est un complexe de platine-divinyltétraméthylsiloxane.

5 14. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le catalyseur au platine est un complexe platine-cyclvinylméthylsiloxane.

15 15. Procédé de fabrication sur un substrat d'un film mince de polymère de type polysiloxane à chaînes latérales comportant certaines chaînes latérales réticulées entre elles, obtenu selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend :

- le dépôt sur le substrat d'une première solution comportant dans un premier solvant le copolymère répondant à la formule chimique :

15



avec  $x + y = 1$

- le dépôt sur le substrat d'une seconde solution comportant dans un second solvant l'agent réticulant  $\text{H}_2\text{C} = \text{CH-R-CH} = \text{CH}_2$
- le dépôt d'une troisième solution comportant dans un troisième solvant le catalyseur au platine ;
- l'évaporation des solvants.

25 16. Procédé de fabrication selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'agent réticulant peut être incorporé directement à la solution de copolymère ou à la solution de catalyseur.

30 17. Procédé de fabrication sur un substrat d'un film mince de polymère selon la revendication 16, caractérisé en ce que les dépôts des solutions sont réalisés par pulvérisation.

18. Capteur chimique comprenant un film mince obtenu selon le procédé de l'une des revendications 16 ou 17, et comportant en outre un

dispositif capable de traduire une variation de propriété physique en un signal optique ou électrique.

19. Capteur chimique selon la revendication 18, caractérisé en ce que le dispositif comporte un ou plusieurs composants à ondes acoustiques, l'un au moins de ces composants étant recouvert par le film mince.

20. Capteur chimique selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un composant à ondes acoustiques de surface.

1/5

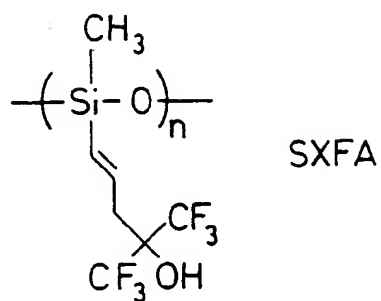


FIG.1

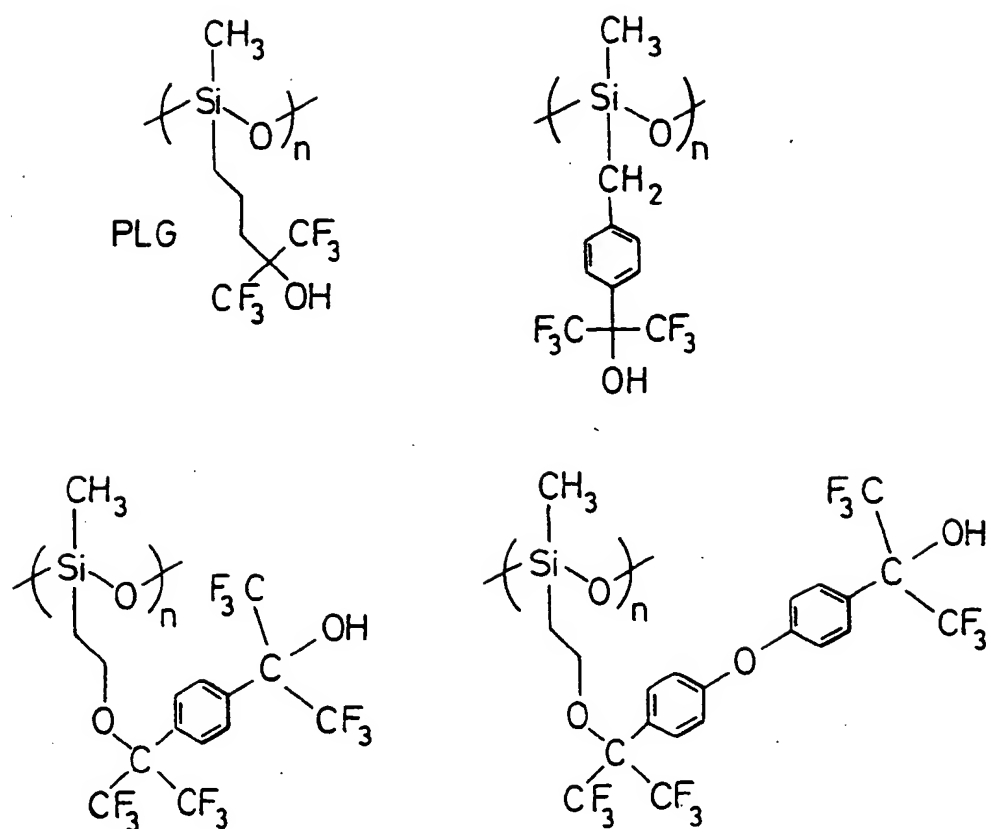


FIG.2



2/5

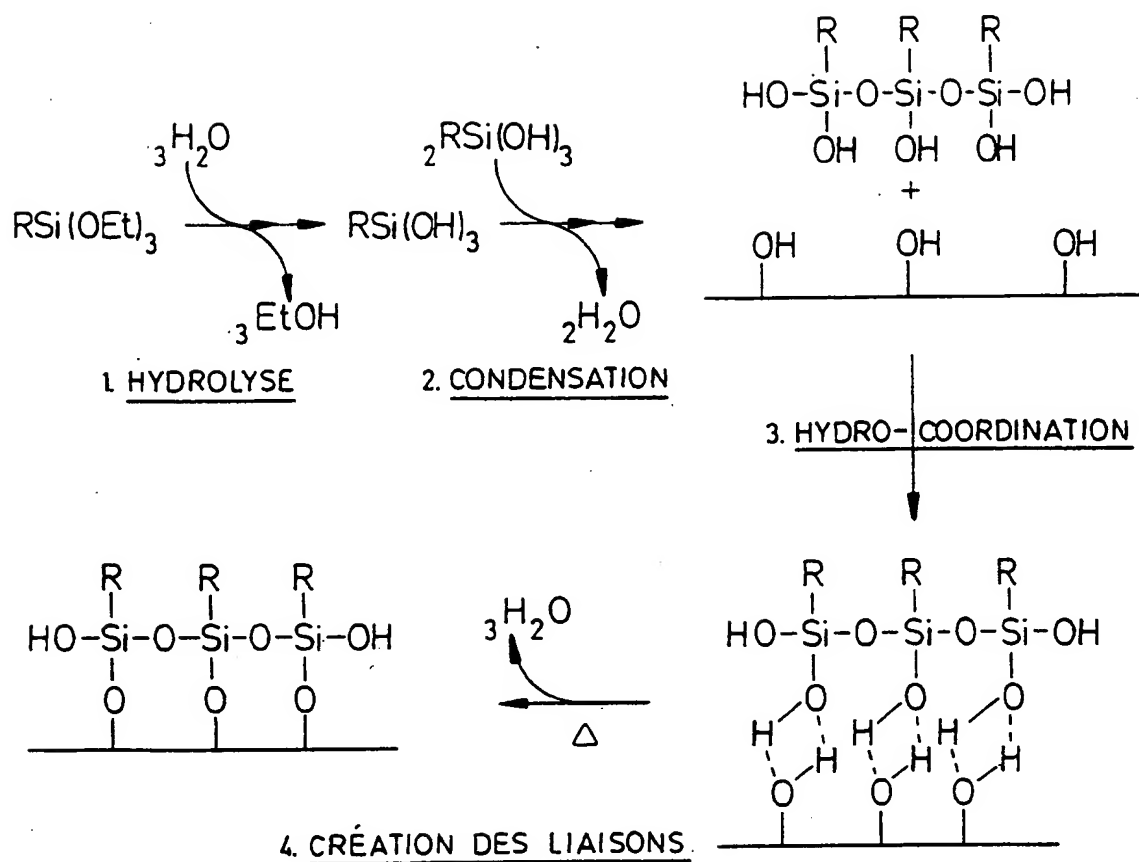


FIG.3

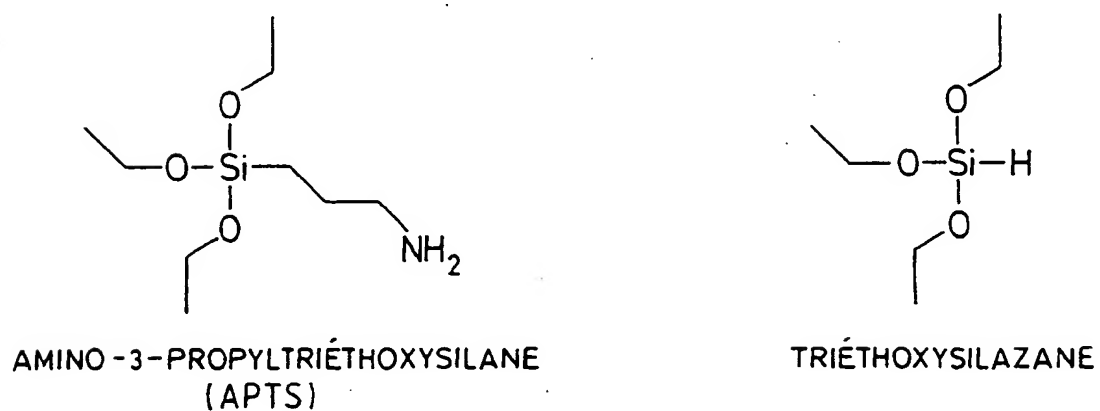


FIG.4

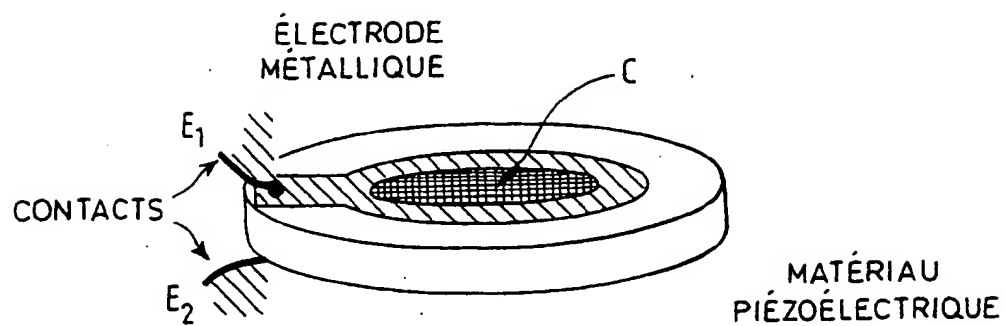


FIG. 5

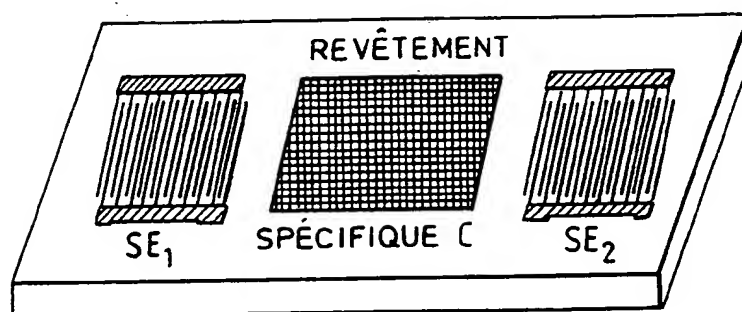


FIG. 6

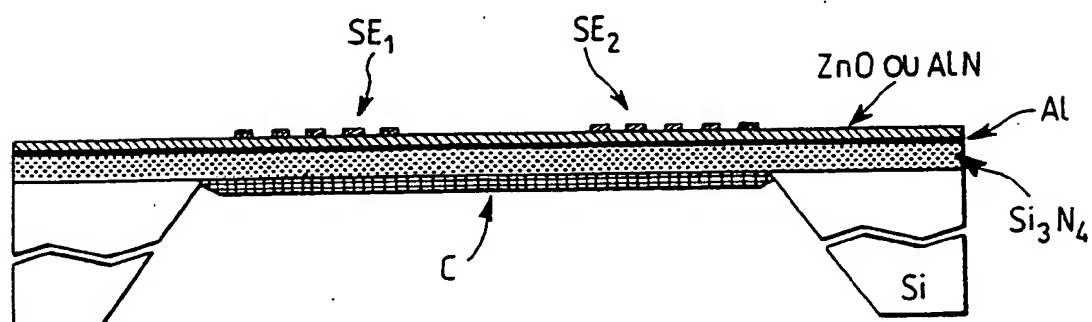


FIG. 7

4/5

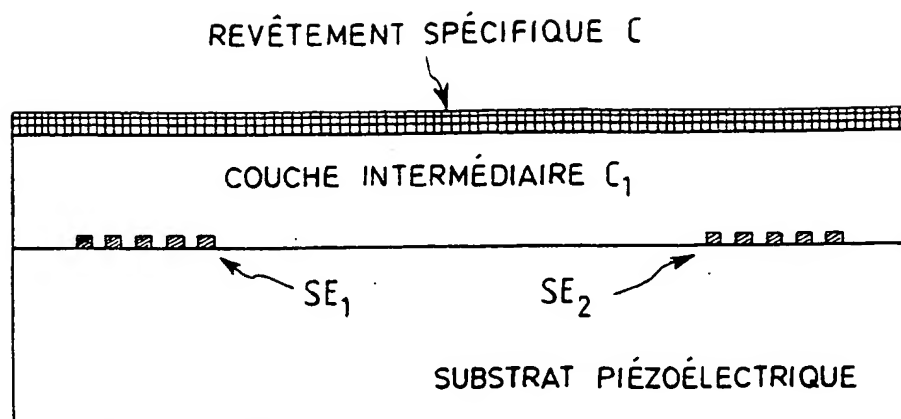


FIG. 8

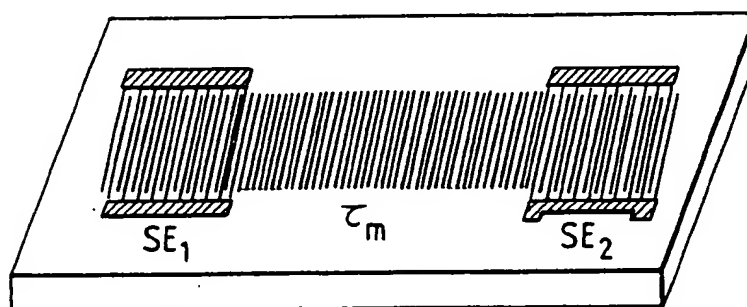


FIG. 9a

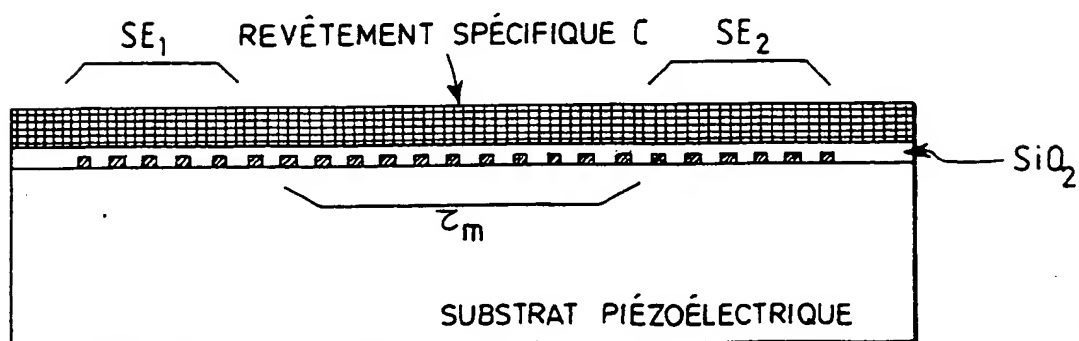


FIG. 9b

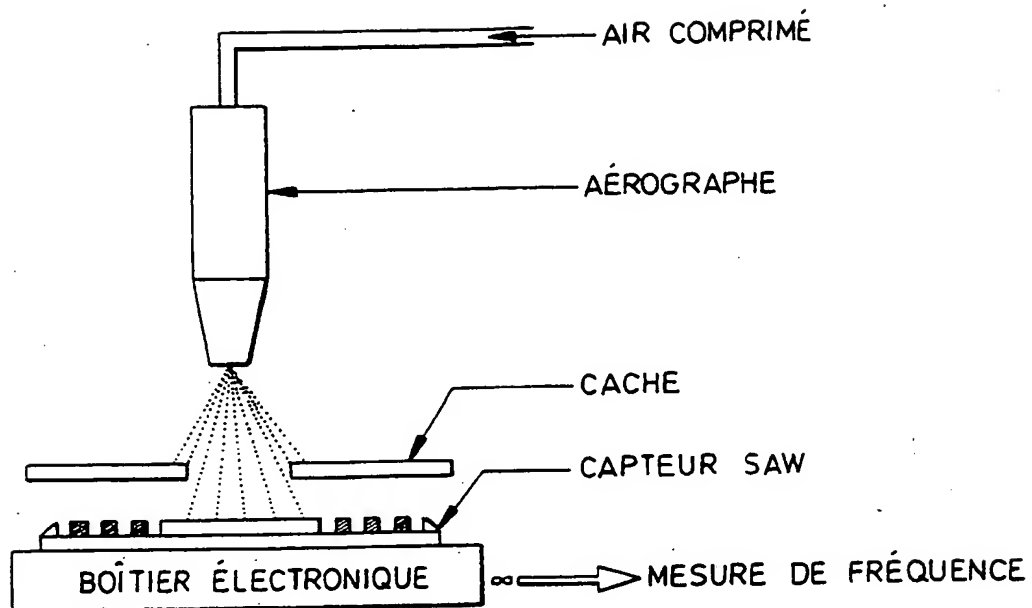


FIG.10

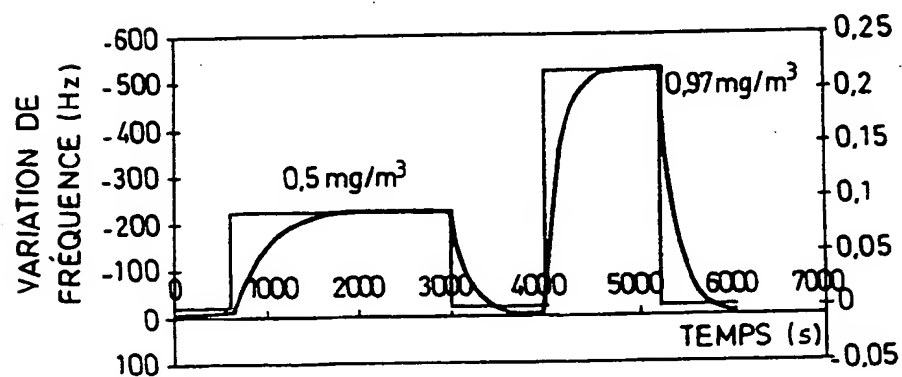


FIG.11



# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 594809  
FR 0013158

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,E	FR 2 797 879 A (THOMSON CSF) 2 mars 2001 (2001-03-02) * revendications 1-8 * * page 6, ligne 13 - ligne 30 *	1	C08G77/06 G01N29/02 G10K11/36
D,A	FR 2 784 114 A (THOMSON CSF) 7 avril 2000 (2000-04-07) * revendications 1-13 *	1	
A	US 5 756 631 A (GRATE JAY W) 26 mai 1998 (1998-05-26) * revendications 1,5 *	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 12, 19 mars 1990 (1990-03-19) Columbus, Ohio, US; abstract no. 100186, A.W. SNOW ET AL.: "Synthesis and evaluation of hexafluorodimethylcarbinol functionalized polymers as SAW (surface acoustic wave) microsensor coatings" XP002105713 * abrégé * & POLYMER PREPRINTS, vol. 30, no. 2, - 1989 pages 213-214,	1	
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.7)</b>
			C08L C09D G01N
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 juin 2001		Depijper, R	
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			